

# **ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, PRODUCTION OF ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD**

**Patent number:** JP11143125  
**Publication date:** 1999-05-28  
**Inventor:** ISHIYAMA TAKAO; MATSUMURA YASUO; SATO SHUJI; SUMIKURA YASUO; MAEHATA HIDEO  
**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** G03G9/08; G03G9/087; G03G9/113; G03G15/08; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/113; G03G15/08; (IPC1-7): G03G9/087; G03G9/08; G03G9/113; G03G15/08  
**- european:**  
**Application number:** JP19970303087 19971105  
**Priority number(s):** JP19970303087 19971105

**Report a data error here**

## **Abstract of JP11143125**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner having excellent electrification uniformity, electrification stability, image fixing property, image durability and shape controlling property. **SOLUTION:** This toner is obtd. by heating and melting either aggregated particles produced by aggregating resin particles in a dispersion liquid with dispersion of at least resin particles, or deposited particles produced by depositing fine particles on the aggregated particles in a fine particle dispersion liquid with dispersion of fine particles, and the toner has, on the surface thereof, an acid value carrying layer containing polar groups and having a crosslinked structure. The acid value measured by KOH titration is 5 to 40 mgKOH/g, and the apparent crosslinked density ( $\rho_{\text{cross}}$ ) measured by dynamic viscoelasticity by sinusoidal wave vibration method is  $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \leq \rho_{\text{cross}} \leq 9 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ . In this relation,  $\rho_{\text{cross}}$  is the front factor,  $e$  is the crosslinking rate and  $n$  is the apparent crosslinked density ( $\text{mol/cm}^3$ ).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-143125

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08	3 2 1
	9/08		15/08	5 0 7 L
	9/113		9/08	
	15/08			3 6 5
				3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-303087	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月5日	(72) 発明者	石山 孝雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	松村 保雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 修二 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法、静電荷像現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 帯電均一性、帯電安定性、画像定着性、画像耐久性、形状制御性等に優れた静電荷像現像用トナーの提供。

【解決手段】 少なくとも樹脂粒子を分散させた分散液中で該樹脂粒子を凝集させてなる凝集粒子、及び、少なくとも微粒子を分散させた微粒子分散液中で該微粒子を前記凝集粒子に付着させてなる付着粒子のいずれかを加熱し融合して得られ、極性基を含みかつ架橋構造を有する酸価担持層を表面に有してなり、KOH滴定により求めた酸価が $5 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつ正弦波振動法による動的粘弾性の測定より求めた見かけの架橋密度 $(\phi e n)$ が、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \leq (\phi e n) \leq 9 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。但し、 $\phi$ は、フロントファクターを表し、 $e$ は、架橋反応率を表し、 $n$ は、見かけの架橋密度 $(\text{mol/cm}^3)$ を表す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂粒子を分散させた分散液中で該樹脂粒子を凝集させてなる凝集粒子、及び、少なくとも微粒子を分散させた微粒子分散液中で該微粒子を前記凝集粒子に付着させてなる付着粒子のいずれかを加熱し融合して得られ、極性基を含みかつ架橋構造を有する酸価担持層を表面に有してなり、KOH滴定により求めた酸価が $5 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつ正弦波振動法による動的粘弾性の測定より求めた見かけの架橋密度( $\phi e n$ )が、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \leq (\phi e n) \leq 9 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。ただし、 $\phi$ は、フロントファクターを表し、 $e$ は、架橋反応率を表し、 $n$ は、見かけの架橋密度( $\text{mol/cm}^3$ )を表す。

【請求項2】 低軟化点物質を分散した状態で $5 \sim 30$ 重量%含有する請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 低軟化点物質の透過型電子顕微鏡(TEM)により測定したメジアン径が、 $100 \sim 3000 \text{ nm}$ である請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 酸価担持層の透過型電子顕微鏡(TEM)により測定した厚みが、 $50 \sim 1000 \text{ nm}$ である請求項1から3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 形状係数 $SF1$ が、 $100 \leq SF1 \leq 130$ である請求項1から4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 体積平均粒径が $2 \sim 9 \mu\text{m}$ である請求項1から5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 帯電量が $10 \sim 40 \mu\text{C/g}$ である請求項1から6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 少なくとも樹脂粒子を分散させた分散液中で該樹脂粒子を凝集させて凝集粒子を形成する凝集工程と、前記凝集粒子を加熱し融合する融合工程と、前記融合工程により得られた粒子の表面に酸価担持層を形成する層形成工程とを少なくとも含み、請求項1から7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 凝集工程の後であって融合工程の前に、凝集粒子を分散させた凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させた微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する付着工程を更に含み、融合工程において前記付着粒子を加熱し融合する請求項8に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 層形成工程が膨潤重合法により行われる請求項8又は9に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項11】 樹脂粒子の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下である請求項8から10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 凝集粒子及び付着粒子の少なくとも一方が、着色剤を含有する請求項9から11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項13】 層形成工程が、 $0.1 \sim 2$ 重量%の多官能性単量体を用いて行われる請求項8から12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項14】 キャリアとトナーとを含有する静電荷像現像剤において、前記トナーが請求項1から7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項15】 キャリアが樹脂被覆層を有してなる請求項14に記載の静電荷像現像剤。

【請求項16】 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、前記トナー画像を転写体上に転写する転写工程、及び静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像用トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法において、該現像剤層が、請求項1から7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項17】 クリーニング工程において除去した静電荷像現像用トナーを現像剤層に移す請求項16に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電均一性、帯電安定性、画像定着性、画像耐久性、形状制御性に優れ、電子写真法等による画像形成の際に好適に用いられる静電荷像現像用トナー、該静電荷像現像用トナーを効率よく製造し得る方法、並びに、該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等のように、静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在各種の分野で広く利用されている。前記電子写真法においては、帯電工程、露光工程等を経て感光体上に静電荷像を形成し、トナー粒子を含有する現像剤を用いて前記静電荷像を現像し、転写工程、定着工程等を経て前記静電荷像が可視化される。

【0003】ところで、前記現像剤には、トナー粒子及びキャリア粒子を含有してなる二成分系現像剤と、磁性トナー粒子又は非磁性トナー粒子を含有してなる一成分系現像剤とが知られている。前記現像剤におけるトナー粒子は、通常、混練粉砕法により製造される。この混練粉砕法は、熱可塑性樹脂等を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤等と共に熔融混練し、冷却後にこの熔融混練物を微粉砕し、これを分級して所望のトナー粒子を製造する方法である。なお、前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子には、流動性やクリーニング性を改善する目的で、さらに必要に応じてその表面にさらに無

機及び／又は有機の微粒子が添加されたりする。

【0004】前記混練粉砕製法により製造されるトナー粒子の場合、通常、その形状は不定型であり、その表面組成は均一でない。使用材料の粉砕性や粉砕工程の条件により、トナー粒子の形状や表面組成は微妙に変化するものの、意図的にこれらを所望の程度に制御することは困難である。また、特に粉砕性の高い材料を用いて前記混練粉砕法により製造されたトナー粒子の場合、現像機内での種々の剪断力等の機械力等により、さらに微粉化されたり、その形状が変化したりすることがしばしば起こる。その結果、前記二成分系現像剤においては、微粉化されたトナー粒子がキャリア表面へ固着して前記現像剤の帯電劣化が加速されたり、前記一成分系現像剤においては、粒度分布が拡大し、微粉化されたトナー粒子が飛散したり、トナー形状の変化に伴い現像性が低下し、画質の劣化が生じたりするという問題が生ずる。

【0005】トナー粒子の形状が不定型である場合、流動性助剤を添加しても流動性が十分でなく、使用中に剪断力等の機械力により、前記流動性助剤の微粒子がトナー粒子における凹部へ移動してその内部への埋没し、経時的に流動性が低下したり、現像性、転写性、クリーニング性等が悪化したりするという問題がある。また、このようなトナーをクリーニング処理により回収して再び現像機に戻して再利用すると、画質の劣化が生じ易いという問題がある。これらの問題を防ぐため、さらに流動性助剤の量を増加することも考えられるが、この場合、感光体上への黒点の発生や流動性助剤の粒子飛散を招くという問題が生ずる。

【0006】一方、ワックスなどの離型剤を内添してなるトナーの場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによって、トナー粒子の表面に前記離型剤が露出することがある。特に高分子量成分により弾性が付与されたやや粉砕されにくい樹脂と、ポリエチレンのような脆いワックスとを組み合わせるトナーの場合、トナー粒子の表面にポリエチレンの露出が多く見られる。このようなトナーは、定着時の離型性や感光体上からの未転写トナーのクリーニングには有利であるものの、トナー粒子の表面のポリエチレンが、現像機内での剪断力等の機械力により、トナー粒子から脱離し容易に現像ロールや感光体やキャリア等に移行するため、これらの汚染が生じ易くなり、現像剤としての信頼性が低下するという問題がある。

【0007】このような事情の下、近年、粒子の形状及び表面組成を制御したトナーを製造する手段として、例えば特開昭 6 3 - 2 8 2 7 5 2 号公報や特開平 6 - 2 5 0 4 3 9 号公報において、乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。これらの公報において提案されている方法は、乳化重合等により樹脂粒子分散液を調製し、水系媒体（溶媒）に着色剤を分散させた着色剤分散液を調製し、両者を混合し、トナー粒径に相当す

る凝集粒子を形成し、加熱して融合することによりトナーを製造する方法である。

【0008】しかし、これらの方法の場合、水系溶媒に着色剤を分散させた着色剤分散液を予め調製しておく必要があるが、該着色剤分散液中の着色剤の平均粒径を制御するのが難しく、所望の特性を有するトナーを容易に製造することができない。着色剤分散液中の着色剤の平均粒径を制御するには、該着色剤が、凝集し、沈降乃至沈殿することなく水系媒体（溶媒）に所望の粒径に分散されており、かつ樹脂粒子と共に凝集粒子を形成する時においても着色剤同士が凝集しないような、着色剤分散液が必要であるが、このような着色剤分散液の調製は容易ではない。即ち、着色剤分散液中の着色剤の平均粒径が大きいと、着色剤の沈降乃至沈殿、粗大粒子を核とした着色剤同士の凝集、樹脂粒子と共に凝集粒子を形成する時における着色剤の遊離、トナー表面への着色剤の露出による帯電性の悪化、粗大粒子によるトナーの光透過性の悪化等の種々の問題が生ずる。また、着色剤分散液中の着色剤の平均粒径が小さいと、得られるトナーの着色性が十分でない等の問題が生ずる。

【0009】一方、近年、高画質化への要求が高まり、特にカラー画像形成では、高精細な画像を実現するため、トナーの小径化かつ粒径均一化の傾向が顕著である。粒度分布が広いトナーを用いて画像形成を行うと、該粒度分布における微粉側のトナーにより、現像ロール、帯電ロール、帯電ブレード、感光体、キャリア等の汚染やトナー飛散の問題が著しくなり、高画質と高信頼性とを同時に実現することが困難にある。また、かかる粒度分布の広いトナーは、クリーニング機能やトナールサイクル機能等を有するシステムにおいても信頼性に劣るという問題がある。高画質と高信頼性とを同時に実現するためには、トナーの粒度分布をシャープ化し、小径化かつ粒径均一化することが必要になる。

【0010】これらの問題を解決するため、例えば特開昭 6 2 - 7 3 2 7 7 号公報、特開平 3 - 3 5 6 6 0 号公報においては、いわゆるトナー表層を樹脂層で被覆する方法が提案されている。しかし、これらの方法の場合、確かに着色剤の帯電性への影響は防止できるものの、帯電制御性を有する成分を殆ど含有することができないだけでなく、トナー自体の機械的強度を向上させることは困難である。

【0011】また、この問題を解決するため、特開昭 6 2 - 7 3 2 7 7 号公報においては、帯電制御剤を被覆樹脂層中に添加しているが、この場合には、複写の刷数が増すに連れて、やはり前出の着色剤と同様に該帯電制御剤がトナー表面に露出し易くなり、トナーの耐久性に問題が生ずる。このため、更に多段でトナー粒子の表面を被覆する方法が特開昭 6 4 - 6 2 6 6 6 号公報、特開昭 6 4 - 6 3 0 3 5 号公報、特公昭 5 8 - 5 7 1 0 5 号公報等において提案されている。しかし、これらの場合に

ルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0021】これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調製することができる点で有利である。

【0022】前記ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸やビニル系高分子塩基の原料となるモノマーが挙げられる。本発明においては、前記樹脂粒子が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として含有するのが好ましい。本発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性等の点でビニル系高分子酸がより好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシル基を解離基として有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。

【0023】なお、前記解離性ビニル系モノマーにおける解離基の濃度は、例えば、高分子ラテックスの化学（高分子刊行会）に記載されているような、トナー粒子等の粒子を表面から溶解して定量する方法などにより決定することができる。なお、前記方法等により、粒子の表面から内部にかけての樹脂の分子量やガラス転移点を決定することもできる。

【0024】前記樹脂粒子の平均粒径としては、通常、大きくとも1 $\mu$ m（1 $\mu$ m以下）であり、0.01～1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えば、マイクロトラックなどを用いて測定することができる。

#### 【0025】—着色剤粒子—

前記着色剤粒子における着色剤としては、特に制限はなく、公知の顔料、染料等が使用できる。前記顔料としては、例えば、黒色顔料、黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、青色顔料、紫色顔料、緑色顔料、白色顔料、体質顔料などが挙げられる。

【0026】前記黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、マグネタイト等が挙げられる。

【0027】前記黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、クロムイエロー、ハンザイエロー、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエローNCG等が挙げられる。

【0028】前記橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK等が挙げられる。

【0029】前記赤色顔料としては、例えば、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、ウオッチャングレッド、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、エオキシレッド、アリザリンレーキ等が挙げられる。

【0030】前記青色顔料としては、例えば、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどが挙げられる。

【0031】前記紫色顔料としては、例えば、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等が挙げられる。前記緑色顔料としては、例えば、酸化クロム、クロムグリーン、ピグメントグリーン、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

【0032】前記白色顔料としては、例えば、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等が挙げられる。前記体質顔料としては、例えば、バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイต์カーボン、タルク、アルミナホワイต์等が挙げられる。

【0033】前記染料としては、例えば、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料、例えば、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料、より具体的には、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリブルー等が挙げられ

る。

【0034】これらの着色剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、更に固溶体の状態で使用してもよい。2種以上を併用する場合においては、着色剤（顔料）の種類、混合比を変更することにより、トナーの色を任意に調節することができる。

【0035】前記着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透過性、トナー中での分散性の観点から選択される。前記トナー中における前記着色剤の添加量は、前記トナー粒子に対し、1～20重量%である。なお、前記黒色着色剤に磁性体を用いた場合は、他の着色剤粒子の場合と異なり、前記トナー粒子に対し、30～70重量%添加される。

【0036】前記着色剤粒子の平均粒径としては、通常、大きくとも1 $\mu$ m（1 $\mu$ m以下）であり、0.01～1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えば、マイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0037】一離型剤粒子（低軟化点物質）一  
前記離型剤粒子における離型剤としては、ASTM D 3418-8に準拠して測定された主体極大ピークが50～140℃にある物質が好適に挙げられる。前記主体極大ピークが50℃未満であると、定着時にオフセットを生じ易くなり、140℃を越えると、定着温度が高くなり、定着画像表面の平滑性が得られず光沢性を損なう。本発明においては、このような離型剤を「低軟化点物質」と称することがある。

【0038】前記主体極大ピークの測定は、公知の測定装置を用いることができ、例えば、島津製作所社製のDSC-50を用いることができる。前記測定条件等としては、装置の検出部の温度補正には、インジウムと亜鉛との融点を用い、熱量の補正には、インジウムの融解熱を用い、サンプルには、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度を10℃/minにした測定条件を採用することができる。

【0039】前記離型剤（低軟化点物質）としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンドリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロク

リタリンワックス、フィッシャートロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス；及びそれらの変性物などが挙げられる。これらの離型剤（低軟化点物質）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの離型剤（低軟化点物質）の中でも後述の実施例において用いたものが好ましい。

【0040】前記離型剤粒子の静電荷像現像用トナーにおける含有量としては、5～30重量%が好ましく、8～25重量%がより好ましい。前記含有量が、5重量%未満であると、離型性が十分でなく、高温定着時に該トナーが定着ロールに付着してしまう、いわゆるオフセットが生じ易くなり、30重量%を越えると、トナーが脆くなり、現像機内での攪拌によってトナー粒子が粉碎され易くなり、流動性、耐久性、帯電性、ブロッキング性等が低下してしまう点で、いずれの場合も好ましくない。前記離型剤の融点としては、トナーの保存性の観点からは、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。

【0041】前記離型剤粒子の平均粒径としては、通常、大きくとも1 $\mu$ m（1 $\mu$ m以下）であり、0.01～1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えば、マイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0042】なお、本発明においては、前記離型剤粒子（低軟化点物質）が静電荷像現像用トナーにおいて分散した状態で含まれているのが好ましく、また、該離型剤粒子（低軟化点物質）の透過型電子顕微鏡（TEM）により測定したメジアン径が、100～3000nmであるのが好ましく、160～2500nmであるのがより好ましい。前記メジアン径が前記数値範囲内にあると、得られる静電荷像現像用トナーのオイルレス定着性、帯電性、画像耐久性等を良好にすることができる点で有利である。一方、前記メジアン径が、100nm未満であると定着時にトナー表面に移行し易くなり、3000nmを越えるとOHPの透明性が低下し易くなる。

【0043】なお、上述の離型剤は、水等の水系媒体中にイオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理すると、容易に1 $\mu$ m以下の微粒子に調製される。

【0044】一その他の粒子一

前記その他の粒子としては、例えば、内添剤、帯電制御剤、無機粒体、有機粒体、滑剤、研磨材、磁性粉などが

挙げられる。

【0045】前記内添剤としては、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、又はこれら金属を含む化合物などの磁性体などが挙げられる。

【0046】前記帯電制御剤としては、例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。なお、本発明における帯電制御剤としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点で、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

【0047】前記無機粒体としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、酸化セリウム等の通常トナー表面の外添剤として使用される総ての粒子が挙げられる。前記有機粒体としては、例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等の通常トナー表面の外添剤として使用される総ての粒子が挙げられる。なお、これらの無機粒体や有機粒体は、流動性助剤、クリーニング助剤等として使用することができる。

【0048】前記滑剤としては、例えば、エチレンビスステアリル酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙げられる。前記研磨材としては、例えば、前述のシリカ、アルミナ、酸化セリウムなどが挙げられる。

【0049】前記磁性粉としては、例えば、磁場中で磁化される物質が挙げられ、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性の粉末、フェライト、マグネタイト等の化合物が挙げられる。前記磁性粉を用いる場合、該磁性体の水層移行性に注意を払う必要があり、前記磁性体に疎水化処理等の表面改質を施しておくのが好ましい。

【0050】前記その他の粒子の平均粒径としては、通常大きくとも $1\mu\text{m}$ （即ち $1\mu\text{m}$ 以下）であり、 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0051】前記分散液中に、前記樹脂粒子のみならず、前記着色剤粒子等が含まれる場合には、該樹脂粒子と組み合わせられる前記着色剤粒子等の種類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜自由に選択することができる。

前記分散液における分散媒としては、例えば、水系媒体等が挙げられる。前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0053】本発明においては、前記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておくのが好ましい。前記界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが好適に挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤がより好ましい。

【0054】前記非イオン系界面活性剤は、前記アニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20 【0055】前記アニオン界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

【0056】前記カチオン界面活性剤の具体例として  
40 は、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、  
オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステ  
アリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラ  
ウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリル  
ジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモ  
ニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウム  
クロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモ  
ニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメ  
チルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピ  
ルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウ

ニウムパークロレート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；などが挙げられる。

【0057】前記非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられる。

【0058】前記樹脂粒子を分散させた樹脂粒子分散液と、前記着色剤粒子を分散させた着色剤粒子分散液とを混合して前記分散液を調製する場合において、該分散液における、前記樹脂粒子の含有量としては40重量%以下であればよく、2～20重量%程度であるのが好ましく、また、前記着色剤の含有量としては50重量%以下であればよく、2～40重量%程度であるのが好ましく、さらに、前記その他の成分（粒子）の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極く少量であり、具体的には0.01～5重量%程度であり、0.5～2重量%程度が好ましい。

【0059】前記分散液又は前記樹脂粒子分散液は、その調製方法について特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した方法を採用することができ、例えば、以下のようにして調製することができる。前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル基を有するエステル類、前記ビニルニトリル類、前記ビニルエーテル類、前記ビニルケトン類等のビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）である場合には、前記ビニル系単量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合やシード重合等することにより、ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニ

ル系樹脂）製の樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させてなる分散液を調製することができる。

【0060】前記樹脂粒子における樹脂が、前記ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体以外の樹脂である場合には、該樹脂が、水への溶解度が比較的低い油性溶剤に溶解するのであれば、該樹脂を該油性溶剤に溶解し、この溶解物を、前記イオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に添加し、ホモジナイザー等の分散機を用いて微粒子分散させた後、加熱乃至減圧することにより前記油性溶剤を蒸散させることにより調製することができる。

【0061】前記着色剤粒子分散液は、例えば、該着色剤を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。前記離型剤粒子分散液は、例えば、イオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基等の高分子電解質と共に水中に分散させる。これを、該離型剤の融点以上に加熱しながら、ホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて強い剪断をかけて該離型剤を微粒子化させることにより調製することができる。前記その他の粒子分散液は、例えば、無機粒体等のその他の粒子を前記界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。

【0062】なお、前記分散液又は前記樹脂粒子分散液に分散されている樹脂粒子が、該樹脂粒子以外の成分を含む複合粒子である場合、これらの複合粒子を分散させてなる分散液は、例えば、以下のようにして調製することができる。例えば、該複合粒子の各成分を、溶剤中に溶解分散した後、前述のように適当な分散剤と共に水中に分散し、加熱乃至減圧することにより該溶剤を除去して得る方法や、乳化重合やシード重合により作成されたラテックス表面に機械的剪断又は電気的吸着を行い、固定化することにより調製することができる。前記複合粒子が、例えば前記樹脂と前記着色剤とを含む場合、前記着色剤の遊離やトナーの帯電性の着色剤依存性を改善することができる点で有利である。

【0063】前記分散の手段としては、特に制限はないが、例えば、回転剪断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどのそれ自体公知の分散装置が挙げられる。

【0064】一凝集粒子の形成—前記凝集粒子は、例えば、以下のようにして調製される。前記イオン性界面活性剤を添加混合した水系媒体を含む第1分散液（樹脂粒子分散液）に、前記イオン性界面活性剤と反対極性のイオン性界面活性剤（①）、又は、それを添加混合した水系媒体（②）若しくは該水系媒体を含む第2分散液（樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、離型剤粒子分散液、その他の粒子分散液等）（③）を混合する。

【0065】この混合液を攪拌手段を用いて攪拌すると、イオン性界面活性剤の作用により、分散液中で前記樹脂粒子等が凝集し、樹脂粒子等による凝集粒子が形成



され、凝集粒子分散液が調製される。なお、前記攪拌手段としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の攪拌装置等の中から適宜選択することができる。前記混合は、混合液に含まれる樹脂粒子の樹脂のガラス転移点以下の温度で行うのが好ましい。この温度条件下で前記混合を行うと、凝集が安定した状態で行うことができる。

【0066】前記①又は②の場合は、前記第1分散液に分散されている樹脂粒子の少なくとも1種が凝集してなる凝集粒子が形成される。前記③の場合は、前記第2分散液中に分散されている樹脂粒子等の少なくとも1種と、第1分散液中に分散されている樹脂粒子の少なくとも1種とが凝集してなる凝集粒子が形成される。

【0067】前記凝集粒子は、ヘテロ凝集等により形成され、例えば、添加される分散液と添加する分散液とに含まれるイオン性界面活性剤の極性・量のバランスを予めズラしておき、前記バランスのズレを補填するような極性・量のイオン性界面活性剤を添加することにより形成される。具体的には、添加される側の分散液に含まれるイオン性界面活性剤と、添加する側に含まれるイオン性界面活性剤とを反対の極性にしておき、その極性のバランスを予めズラしておき、このバランスのズレを補填するようにするのが好ましい。即ち、このバランスのズレを補填するように、添加される側の液に含まれるイオン性界面活性剤に対し、添加する側の液に含まれるイオン性界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0068】一般に、前記樹脂粒子の樹脂の種類乃至その極性等によっては、凝集し難い場合があり、凝集時に特定の材料粒子が遊離してしまい、所望のトナー組成が得られないこともある。離型剤等が遊離すると、トナー本来の諸特性が損なわれる上、該遊離した離型剤が現像時に現像機から溢れて該現像機内を汚染したり、該遊離した離型剤が現像機内での機械的ストレスにより破壊乃至合着して現像スリーブにフィルミングしてしまう等の問題が生じ得る。しかし、上述のようにして凝集粒子を形成させると、かかる問題を招くことがなく、例えば、前記樹脂粒子における樹脂と前記着色剤との極性が同じであっても、反対極性の界面活性剤を加えることにより、容易に該樹脂粒子と該着色剤とによる均一な凝集粒子を形成することができる点で有利である。

【0069】この凝集工程において形成される凝集粒子の平均粒径としては、特に制限はないが、通常、得ようとする静電荷現像用トナーの平均粒径と同じ程度になるように制御される。前記制御は、例えば、温度と前記混合・攪拌の条件とを適宜設定・変更すること等により容易に行うことができる。

【0070】以上の凝集工程により、互いに混合された樹脂粒子分散液、前記着色剤粒子分散液等中に分散された樹脂粒子、着色剤粒子、離型剤粒子等が凝集して凝集粒子が形成され、該凝集粒子を分散させてなる凝集粒子分散液が調製される。前記凝集粒子は、静電荷現像用

トナーの平均粒径とほぼ同じ平均粒径を有する。前記凝集粒子分散液中の凝集粒子の含有量としては、通常40重量%以下である。なお、本発明においては、前記凝集粒子を「母粒子」と称することがあり、前記凝集粒子が前記樹脂粒子、前記着色剤粒子及び前記離型剤粒子を含有してなるのが好ましい。

【0071】（付着工程）前記付着工程は、必要に応じて行うことができ、前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させた微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程である。

【0072】前記付着工程においては、前記凝集粒子を母粒子として、その表面に、前記凝集粒子分散液中に添加混合した前記微粒子分散液中の微粒子が均一に付着し、付着粒子が形成される。前記付着粒子は、ヘテロ凝集等により形成され、例えば、添加される分散液と添加する分散液とに含まれるイオン性界面活性剤の極性・量のバランスを予めズラしておき、前記バランスのズレを補填するような極性・量のイオン性界面活性剤を添加することにより形成される。

【0073】前記微粒子としては、例えば、上述した、前記樹脂粒子による樹脂微粒子、前記着色剤粒子による着色剤微粒子、前記離型剤粒子による離型剤微粒子、前記その他の粒子によるその他の微粒子などが挙げられる。前記微粒子分散液としては、前記樹脂微粒子を分散させた樹脂微粒子分散液、前記着色剤微粒子を分散させた着色剤微粒子分散液、前記離型剤微粒子を分散させた離型剤微粒子分散液、前記その他の微粒子を分散させたその他の微粒子分散液などが挙げられる。これらの微粒子分散液は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0074】前記樹脂微粒子等の微粒子を、前記凝集粒子の表面に均一に付着させて付着粒子を形成し、該付着粒子を後述の融合工程において加熱融合すると、前記凝集粒子が着色剤や離型剤等を含有する場合には、これらの表面が前記微粒子による素材で被覆され（シェルが形成され）るので、これらの離型剤等のトナー粒子からの露出等を効果的に防止することができる。

【0075】この付着工程において、例えば多色の静電荷現像用トナーを製造する場合に、前記樹脂微粒子を使用すると、前記凝集粒子の表面に、該樹脂微粒子の層が被覆形成されるので、前記凝集粒子に含まれる着色剤による帯電挙動への影響を最小化でき、着色剤の種類による帯電特性の差が生じにくくすることができる。また、前記樹脂微粒子における樹脂として、ガラス転移点の高い樹脂を選択すれば、熱保存性と定着性とを両立し、かつ帯電性に優れた静電荷現像用トナーを製造することができる。

【0076】また、この付着工程において、前記離型剤微粒子分散液を添加混合し、その後、前記微粒子として

硬度の高い樹脂や無機粒体を分散させた微粒子分散液を添加混合すると、得られるトナー粒子の表面近傍に硬度の高い樹脂や無機粒体によるシェルを形成することができる。この場合、ワックスの露出を抑制しながら、ワックスが定着時には有効に離型剤として働くようにすることができる。以上により、例えば、前記凝集粒子の表面を、樹脂で被覆したり、帯電制御剤で被覆したりすること等ができ、着色剤や離型剤をトナー粒子の表面近傍に存在させることができる。

【0077】前記微粒子の平均粒径としては、通常大きくとも1 $\mu$ m（即ち1 $\mu$ m以下）であり、0.01~1 $\mu$ mであるのが好ましい。前記平均粒径が1 $\mu$ mを越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、微粒子による層構造を形成する点で有利である。なお、前記平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0078】前記微粒子の体積としては、得られる静電荷像現像用トナーの体積分率に依存し、得られる静電荷像現像用トナーの体積の50%以下であるのが好ましい。前記微粒子の体積が得られる静電荷像現像用トナーの体積の50%を越えると、前記微粒子が前記凝集粒子に付着・凝集せず、前記微粒子による新たな凝集粒子が形成されてしまい、得られる静電荷像現像用トナーの組成分布や粒度分布の変動が著しくなり、所望の性能が得られなくなることがある。

【0079】前記微粒子分散液においては、これらの微粒子を1種単独で分散させて微粒子分散液を調製してもよいし、2種以上の微粒子を併用して分散させて微粒子分散液を調製してもよい。後者の場合、併用する微粒子の組み合わせとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0080】前記微粒子分散液における分散媒としては、例えば上述の水系媒体などが挙げられる。本発明においては、前記水系媒体に上述の界面活性剤の少なくとも1種を添加混合しておくのが好ましい。

【0081】前記微粒子分散液における前記微粒子の含有量としては、通常5~60重量%であり、好ましくは10~40重量%である。前記含有量が前記範囲外であると、静電荷像現像用トナーの内部から表面にかけての構造及び組成の制御が十分でないことがある。

【0082】前記微粒子分散液は、例えば、イオン性界面活性剤等を添加混合した水系媒体に、前記微粒子の少なくとも1種を分散させることにより調製される。また、乳化重合やシード重合により作成されたラテックス表面に機械的剪断又は電気的に吸着、固定化することにより調製することができる。

【0083】この付着工程により、前記凝集粒子の表面に前記微粒子が付着され、付着粒子が形成される。前記

微粒子は、前記凝集粒子から見て新たに追加される粒子に該当するので、本発明においては「追加粒子」と称することがある。

【0084】なお、前記付着工程における前記微粒子分散液の添加混合の方法としては、特に制限はなく、例えば、徐々に連続的に行ってもよいし、複数回に分割して段階的に行ってもよい。このようにして、前記微粒子（追加粒子）を添加混合することにより、微小な粒子の発生を抑制し、得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布をシャープにすることができる。また、得られる静電荷像現像用トナーの表面から内部にかけての組成や物性を段階的に変化させることができ、静電荷像現像用トナーの構造を容易に制御することができる。

【0085】以上において、トナーの外部に存在する樹脂のガラス転移点が、トナー内部に存在する樹脂のガラス転移点に比較して高くなるように、前記樹脂粒子及び前記微粒子における樹脂を選択すると、トナーの保存性や流動性と、最低定着温度とを両立することが可能になる。また、高分子側の樹脂の分子量を大きくし、熔融状態の弾性を高めると、高温におけるヒートロールへのオフセットを防ぐことができる。この効果は、特にオイル塗布を行わない場合には極めて有効な手段となる。

【0086】さらに、トナーの外部に存在する樹脂（即ち、微粒子中の樹脂）の分子量を、トナーの内部に存在する樹脂（即ち、凝集粒子中の樹脂）の分子量よりも小さくするように選択すると、得られるトナー粒子の表面の平滑性が高まるため、流動性、転写性能が向上し易くなる。ただし、前記凝集粒子が、1種類の樹脂微粒子で形成されていない場合、即ち2種以上の樹脂粒子が凝集してなる場合には、前記トナーの内部に存在する樹脂（即ち、凝集粒子中の樹脂）の分子量は、該凝集粒子に含まれる全樹脂の分子量の平均値を意味する。

【0087】トナーの外部に存在する樹脂の分子量と、トナーの内部に存在する樹脂の分子量とが極端に異なる場合には、得られるトナー粒子において、芯部と被覆層の部分との接着力が低くなることがあり、該トナー粒子に対し、現像機内で攪拌乃至キャリアとの混合などの機械的ストレスを付加すると、該トナー粒子が破壊され得る。そこで、凝集粒子に微粒子を付着させる際、トナーの内部に存在する樹脂とトナーの内部に存在する樹脂との中間程度の分子量及び/又はガラス転移点を有する樹脂微粒子を最初に用いてこれを前記凝集粒子に付着させ、次に選択した樹脂微粒子を付着させることができる。

【0088】なお、前記微粒子分散液を複数回に分割して段階的に前記凝集粒子分散液中に添加混合すると、前記凝集粒子の表面に段階的に前記微粒子による層が積層され、静電荷像現像用トナーの粒子の内部から外部にかけて構造変化や組成勾配をもたせることができ、物性を変化させることができ、粒子の表面硬度を向上させるこ

とができ、しかも、後述の融合工程における融合時に  
いて、粒度分布を維持し、その変動を抑制することがで  
きると共に、融合時の安定性を高めるための界面活性剤  
や塩基又は酸等の安定剤の添加を不要にしたり、それら  
の添加量を最少限度に抑制することができ、コストの削  
減や品質の改善が可能となる点で有利である。

【0089】前記凝集粒子に前記微粒子を付着させる条  
件は、以下の通りである。即ち、温度としては、凝集工  
程における樹脂粒子中の樹脂のガラス転移点以下の温度  
であり、室温程度であるのが好ましい。ガラス転移点以  
下の温度で加熱すると、前記凝集粒子と前記微粒子とが  
付着し易くなり、その結果、形成される付着粒子が安定  
し易くなる。処理時間としては、前記温度に依存するの  
で一概に規定することはできないが、通常5分～2時間  
程度である。なお、前記付着の際、前記凝集粒子と前記  
微粒子とを含有する分散液は、静置されていてもよい  
し、ミキサー等により穏やかに攪拌されていてもよい。  
後者の場合の方が、均一な付着粒子が形成され易い点で  
有利である。

【0090】本発明において、この付着工程が行われる  
回数としては、1回であつてもよいし、複数回であつて  
もよい。前者の場合、前記凝集粒子の表面に前記微粒子  
(追加粒子)による層が1層のみ形成されるのに対し、  
後者の場合、前記微粒子分散液として2種以上用意して  
おけば、前記凝集粒子の表面にこれらの微粒子分散液に  
含まれる微粒子(追加粒子)による層が積層形成され  
る。後者の場合、複雑かつ精密な階層構造を有する静電  
荷像現像用トナーを得ることができ、静電荷像現像用ト  
ナーに所望の機能を付与し得る点で有利である。

【0091】前記付着工程が複数回行われる場合、前記  
凝集粒子(母粒子)に対し、最初に付着させる微粒子  
(追加粒子)と、次以降に付着させる微粒子(追加粒  
子)とは、いかなる組み合わせであつてもよく、静電荷  
像現像用トナーの用途等に応じて適宜選択することがで  
きる。

【0092】前記付着工程が複数回行われる場合、前記  
微粒子を添加混合する毎に、前記微粒子と前記凝集粒子  
とを含有する分散液を、凝集工程における樹脂粒子中の  
樹脂のガラス転移点以下の温度で加熱する態様が好まし  
く、この加熱の温度が段階的に上昇される態様がより好  
ましい。このようにすると、付着粒子を安定化させること  
ができ、遊離粒子の発生を抑制することができる点で  
有利である。

【0093】前記付着工程を複数回行った場合には、前  
記凝集工程で調製された凝集粒子に、前記微粒子が複数  
回付着させてなる付着粒子が形成される。したがって、  
付着工程において、前記凝集粒子に、適宜選択した微粒  
子を付着させることにより、所望の特性を有する静電荷  
像現像用トナーを自由に設計し、製造することができ  
る。なお、この付着粒子中における前記着色剤の分布

が、最終的にトナー粒子における着色剤の分布となるた  
め、該付着粒子における着色剤の分散が細かくかつ均一  
である程、得られる静電荷像現像用トナーの発色性が向  
上する。

【0094】(融合工程)前記融合工程は、前記凝集粒  
子を、前記付着工程を行った場合には前記付着粒子を、  
加熱し融合してトナー粒子を形成する工程である。

【0095】前記加熱の温度としては、前記凝集粒子に  
含まれる樹脂の、前記付着工程を行った場合には前記付  
着粒子に含まれる樹脂の、ガラス転移点温度～該樹脂の  
分解温度であればよい。したがって、前記加熱の温度  
は、前記樹脂粒子(及び前記微粒子)の樹脂の種類に  
応じて異なり、一概に規定することはできないが、一般的  
には凝集粒子に含まれる樹脂の、前記付着工程を行った  
場合には前記付着粒子に含まれる樹脂の、ガラス転移点  
温度～180℃である。前記加熱の温度を適切に選択す  
ることにより、得られるトナー粒子の形状を不定形から  
球形まで任意に制御することができる。前記加熱は、そ  
れ自体公知の加熱装置・器具を用いて行うことができ  
る。

【0096】前記融合の時間としては、前記加熱の温度  
が高ければ短い時間で足り、前記加熱の温度が低ければ  
長い時間が必要である。即ち、前記融合の時間は、前記  
加熱の温度に依存するので一概に規定することはできな  
いが、一般的には30分～10時間である。

【0097】以上の融合工程により、前記凝集粒子(母  
粒子)が融合され、前記付着工程を行った場合には、前  
記凝集粒子の表面に前記微粒子(追加粒子)が付着した  
ままの状態、該付着工程で調製された付着粒子が融合  
される。

【0098】(層形成工程)前記層形成工程は、前記融  
合工程により得られた粒子の表面に酸価担持層を形成す  
る工程である。前記酸価担持層の形成は、例えば、膨潤  
重合、乳化重合、ヘテロ凝集等を利用して行うことがで  
きるが、本発明においては、これらの中でも膨潤重合に  
より行うのが特に好ましい。前記膨潤重合による場合、  
前記層形成工程においては、前記凝集粒子分散液に、特  
定の極性樹脂と、特定の架橋剤(架橋構造形成剤)を含  
む反応性希釈剤とを、適性量添加し所望の時間だけ膨潤  
させた後、加熱することにより、前記凝集粒子の表面に  
前記酸価担持層を形成する。

【0099】一極性樹脂—

前記極性樹脂は、上述の反応性希釈剤中に添加される酸  
価付与成分であり、極性基を有する重合体又は共重合体  
が好適に挙げられる。前記層形成工程においては、前記  
極性樹脂は、通常、前記反応性希釈剤100重量部に対  
し、1～30重量部を添加し、溶解される。これらの極  
性基を有する重合体又は共重合体は、水中においてはそ  
の極性から、前記凝集粒子(母粒子)の表面近傍に集ま  
り、殻を形成するため、この層形成工程により、前記凝

集粒子の表面を任意の樹脂成分に置換することができる。このため、一般に膨潤重合で形成される層が薄層の場合に発生する可塑化が抑制され、帯電性、トナー強度共に優れた特性が得られる。なお、前記極性樹脂の添加量としては、5～20重量部がより好ましい。前記添加量が、1重量部未満であると、前記酸価担持層の形成が困難になり、製造安定性の点で問題があり、30重量部を越えると、膨潤重合の際の溶液粘度が高くなり過ぎ、成膜性に劣る点で好ましくない。

【0100】前記極性樹脂の酸価としては、前記酸価担持層の可塑化防止、帯電性向上等の点で、KOH滴定で求めた酸価が、5～40mg KOHであるのが好ましく、7～25mg KOHであるのがより好ましい。前記KOH滴定で求めた酸価が、5mg KOH未満であると、前記融合工程で得られた粒子の表面に酸価担持層を形成し難くなり、40mg KOHを越えると、膨潤重合の際に膨潤し難く、成膜性に劣る点で好ましくない。一方、前記KOH滴定で求めた酸価が前記数値範囲内にあると、前記問題が生ずることがなく、前記酸価担持層形成の際における溶解混合層形成による可塑の発生を効果的に抑制し、効率よく前記酸価担持層を形成することができる点で有利である。

【0101】前記極性樹脂の代表的な例としては、メタクリル酸-アクリル酸共重合体、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、オキシエチレン化ビスフェノールA等の2価アルコールと、テレフタル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、マロン酸等、及び、無水物又はこれらの低級アルコールとのエステル類、その誘導体からなるポリエステルが好適に挙げられる。

【0102】-架橋剤(架橋構造形成剤)-

前記架橋剤(架橋構造形成剤)としては、多官能性単量体であれば特に制限はないが、2官能性単量が好ましく用いられる。前記2官能性単量体としては、特に制限はないが、例えば、ジビニルベンゼン、メタクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジグリシジル、ジメタクリル酸エチレン、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸デカエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタコンタヘクタ、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリル酸1, 3-ブチレン、ジメタクリル酸フタル酸ジエチレングリコール、テレフタル酸ジアリルなどが挙げられる。

【0103】前記架橋剤(架橋構造形成剤)の前記凝集粒子分散液中への添加量としては、0. 1～2重量%が

好ましく、0. 3～1. 0重量%がより好ましい。前記添加量が、0. 1重量%未満であると、帯電性は向上するものの、架橋構造が殆ど得られず、画像耐久性が殆ど改善されず、2重量%を超えると、定着性を大きく損なうので、いずれも好ましくない。一方、前記添加量が前記数値範囲内にあると、前記架橋剤(架橋構造形成剤)の有する帯電性により、得られる静電荷像現像用トナーの帯電性を更に向上させることができる点で有利である。

【0104】-反応性希釈剤-

前記反応性希釈剤としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ポリオレフィン類などの単量体等が挙げられる。

【0105】これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、疎水性モノマーが好ましく、スチレン、スチレン誘導体等が特に好ましく、本発明においては、これらを1種単独で又は2種以上を併用するのが、前記凝集粒子への吸着性を高め、かつ耐久性を高め得る点で好ましい。

【0106】前記層形成工程において、前記反応性希釈剤の量、反応(膨潤)時間としては、所望の層厚、形状等に応じて適宜選定されるが、画像形成性、トナー生産性等の点より、形状係数SF1が、 $100 \leq SF1 \leq 130$ になるように選択するのが好ましい。前記形状係数の平均値(周囲長の2乗/投影面積)は、例えば、以下のような方法にて算出される。即ち、スライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、50個以上のトナーの周囲長の2乗/投影面積( $ML^2/A$ )を計算し、平均値を求めることにより算出される。

【0107】前記層形成工程においては、重合開始剤を好適に使用することができる。前記重合開始剤としては、特に制限はないが、例えば、水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩や過酸化水素等が挙げられる。また、油溶性開始剤としては、公知のアゾ系、アジ系開始剤、過酸化水素系開始剤が挙げられる。例えば、2, 2-アゾビス(2, 4-ジバロニトリル)、2, 2-ア

ゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、又はジアゾ系の開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカルボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化系開始剤が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0108】これらの重合開始剤の添加量としては、通常、前記反応性希釈剤と前記極性樹脂との総和100重量部に対し、0.1~20重量部であり、0.5~5重量部が好ましい。前記添加量が、0.1重量部未満であると十分な反応が得られなく、20重量部を超えると経済的に不利なばかりでなく自己乳化粒子が増加するため、膨潤重合系の安定性が損なわれる。

【0109】前記層形成工程により、前記融合工程により得られた粒子の表面に、極性基を含みかつ架橋構造を有する酸価担持層が形成される。前記層形成工程（膨潤重合）終了後に、粒子を洗浄し、固液分離し、乾燥等することによって所望の静電荷像現像用トナーが得られる。前記洗浄は、帯電性の点から十分にイオン交換水による置換洗浄を施すことが好ましい。前記固液分離は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好ましい。前記乾燥は、特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましい。

【0110】上述した本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の場合、トナー粒子の製造中に微粉の発生を招かないため、混練粉碎法における粉碎時や懸濁重合法における材料分散時において発生する微粉の除去が不要であり、工程の簡素化が可能である点で有利である。また、少なくとも樹脂粒子及び着色剤が均一分散した状態で、あるいは意図的に局在化した状態で凝集している凝集体を融合してトナー粒子を形成するため、静電荷像現像用トナーの組成を均一乃至意図的に制御することが可能である。また、離型剤のように疎水性の高い材料をトナー粒子の内部に選択的に存在させることが可能であるため、トナー粒子の表面における離型剤量を減少させることが可能である。

【0111】以上により得られた本発明の静電荷像現像用トナーは、極性基を含みかつ架橋構造を有する酸価担持層を表面に有してなり、KOH滴定により求めた酸価が5~40mg KOH/gであり、かつ正弦波振動法による動的粘弾性の測定より求めた見かけの架橋密度（ $\phi en$ ）が、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \leq (\phi en) \leq 9 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  である。これらの要件を満たす本発明の静電荷像現像用トナーは、均一帯電性、帯電安定性、画質耐久性、画像定着性等に優れると共に、形状係数SF1を $100 \leq SF1 \leq 130$ に制御でき、形状

制御性にも優れる。

【0112】前記架橋構造の検証には、正弦波振動法に従った動的粘弾性の測定（温度分散測定）による、貯蔵弾性率 $G'$ 、損失弾性率 $G''$ 及び損失正接 $\tan \delta$ の測定・算出が好ましく用いられる。

【0113】前記動的粘弾性測定は、通常、前記静電荷像現像用トナーを錠剤に成形し、8mm径のパラレルプレートにセットし、ノーマルフォースを0とした後に6.28rad/secの振動周波数で振動を与える。測定は40℃から開始し、200℃まで継続する。測定時間インターバルは120秒、測定開始後の昇温速度は1℃/分とする。測定中各測定温度において歪み量を適切に維持し、適正な測定値が得られるように適宜調整する。

【0114】ゴム状平坦域（プラトー域）が観察された場合は、その中心温度における貯蔵弾性率 $G'$ の値を用い、次式より、見かけの架橋密度を算出し、これを本発明における前記架橋密度とする。

【0115】  
見かけの架橋密度（ $G' e$ ） $= 3 \phi en RT$   
 $\phi$ ：フロントファクター、 $e$ ：架橋反応率、 $n$ ：見かけの架橋密度（ $\text{mol/cm}^3$ ）、 $R$ ：気体定数（ $\text{J/mol}$ ）、 $T$ ：温度（ $\text{K}$ ）、 $G' e$ ：ゴム状域の貯蔵弾性率（ $10^{-5} \text{ N/cm}^2$ ）

【0116】以上説明した、正弦波振動法による動的粘弾性の測定より求めた見かけの架橋密度（ $\phi en$ ）が、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \leq (\phi en) \leq 9 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  であると、該静電荷像現像用トナーの強度や耐久性を向上させることができ、その結果、画像耐久性を大幅に向上させることができる点で有利である。

【0117】本発明の静電荷像現像用トナーは、前記凝集粒子の表面に前記酸価担持層が被覆されてなる構造を有し、前記付着工程を行った場合には、前記凝集粒子を母粒子とし、該母粒子の表面に前記微粒子（追加粒子）による層が形成され、更に該層の表面に前記酸価担持層が被覆されてなる構造を有する。前記微粒子（追加粒子）の層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよく、一般に該層数は、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法における前記付着工程を行った回数と同じである。

【0118】前記酸価担持層の厚みとしては、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察で、該静電荷像現像用トナー粒子の表面から50~1000nmである。前記厚みが、50nm未満であると、前記樹脂粒子との混合により、可塑を起し易くなり、1000nmを越えると膨潤して付着不良を起し易い。

【0119】前記静電荷像現像用トナーの体積平均粒径としては、2~9 $\mu\text{m}$ が好ましく、3~8 $\mu\text{m}$ がより好ましい。前記体積平均粒径が、2 $\mu\text{m}$ 未満であると帯電性が不十分になり易く、現像性が低下することがあり、

9  $\mu\text{m}$  を越えると画像の解像性が低下することがある。前記体積平均粒径は、公知の粒径測定装置、例えば、コーンカウンター TA（日科機社製）、マルチサイザー（日科機社製）等を用いて測定することができる。

【0120】また、前記静電荷像現像用トナーの平均粒径の数平均粒度指標（GSD<sub>p</sub>）としては、1.25 以下が好ましい。前記数平均粒度指標（GSD<sub>p</sub>）や体積平均粒度分布指標（GSD<sub>v</sub>）は、前記粒径測定装置を用いて測定される粒径分布を、分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、体積、数、それぞれに小径側から累積分布を描き、累積 16% となる粒径を体積 D16% 又は数 16% と定義し、累積 50% となる粒径を体積 D50% 又は数 D50% と定義する。更に、体積 D84% 又は数 D84% と定義する。これらを用いて、体積平均粒度分布指標（GSD<sub>v</sub>）は、体積 D84%/体積 D84% より算出され、数平均粒度指標（GSD<sub>p</sub>）は、数 D84%/数 D84% より算出される。

【0121】前記静電荷像現像用トナーの帯電量としては、10~40  $\mu\text{C/g}$  が好ましく、15~35  $\mu\text{C/g}$  がより好ましい。前記帯電量が、10  $\mu\text{C/g}$  未満であると、背景部汚れが発生し易くなり、40  $\mu\text{C/g}$  を越えると、画像濃度の低下が発生し易くなる。この静電荷像現像用トナーの夏場における帯電量と冬場における帯電量との比率としては、0.5~1.5 が好ましく、0.7~1.3 が好ましい。前記比率が、前記好ましい範囲外であると、トナーの環境依存性が強く、帯電性の安定性に欠け、実用上好ましくないことがある。

【0122】本発明の静電荷像現像用トナーにおける、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）で表される分子量分布は、4~30 が好ましく、4~20 がより好ましくは、5~15 が特に好ましい。前記比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）で表される分子量分布が、30 を越えると光透過性、着色性が十分でなく、特にフィルム上に静電荷像現像用トナーを現像乃至定着させた場合において、光透過により映し出される画像は、不鮮明で暗い画像になるか、不透過で発色しない投影画像となり、4 未満であると高温定着時におけるトナーの粘度低下が顕著になり、オフセットが発生し易くなる。一方、前記比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）で表される分子量分布が、前記数値範囲内にあると、光透過性、着色性が十分である上、高温定着時における静電荷像現像用トナーの粘度低下を防止し、オフセットの発生を効果的に抑制することができる。

【0123】本発明の静電荷像現像用トナーには、外添剤を用いることができる。前記外添剤としては、流動性助剤、クリーニング助剤などが挙げられる。前記流動性助剤やクリーニング助剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム等の無機粒子、ビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子

などが挙げられ、これらは、乾燥状態でせん断をかけて前記静電荷像現像用トナーの表面へ添加することができる。

【0124】本発明の静電荷像現像用トナーは、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、特に帯電均一性、帯電安定性、画像定着性、画像耐久性、形状制御性、オイルレス定着性等に優れる。また、環境条件に影響を受けず前記諸性能を安定に発揮・維持するので、信頼性が高い。前記静電荷像現像用トナーは、前記本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されるので、混練粉碎法等により製造される場合と異なり、その平均粒径が小さく、しかもその粒度分布がシャープである。

【0125】本発明の静電荷像現像剤は、前記本発明の静電荷像現像用トナーを含有することの外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。前記本発明の静電荷像現像剤は、本発明の静電荷像現像用トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調製され、また、キャリアと組み合わせて用いると二成分系の静電荷像現像剤として調製される。前記キャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭 62-39879 号公報、特開昭 56-11461 号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアを使用することができる。前記静電荷像現像剤における、前記本発明の静電荷像現像用トナーと、キャリアとの混合比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0126】本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程、トナー画像形成工程、転写工程、及びクリーニング工程を含む。前記各工程は、それ自体一般的な工程であり、例えば、特開昭 56-40868 号公報、特開昭 49-91231 号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0127】前記静電潜像形成工程は、静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程である。前記トナー画像形成工程は、現像剤担体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程である。前記現像剤層としては、前記本発明の静電荷像現像用トナーを含んでいれば特に制限はない。前記転写工程は、前記トナー画像を転写体上に転写する工程である。前記クリーニング工程は、静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像剤を除去する工程である。

【0128】本発明の画像形成方法においては、前記クリーニング工程において、回収した静電荷像現像用トナーを現像剤層に移すトナーリサイクル工程を更に含む態様が好ましい。このリサイクル工程を含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー

機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

#### 【0129】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において、樹脂粒子及びトナー粒子における樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（島津製作所社製、DSC-50）を用い、昇温速度3℃/分の条件下で測定した。

#### 【0130】（実施例1）

##### －樹脂粒子分散液（1）の調製－

スチレン・・・・・・・・・・・・・・・・ 370 g  
nブチルアクリレート・・・・・・・・ 30 g  
アクリル酸・・・・・・・・・・・・ 6 g  
ドデカンチオール・・・・・・・・ 24 g  
四臭化炭素・・・・・・・・・・・・ 4 g

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）6 g及びアニオン界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンR）10 gをイオン交換水550 gに溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム（東海電化社製）4 gを溶解したイオン交換水50 gを投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、次いで80℃のオープン上に放置して水分を除去することにより、平均粒径が155 nm、ガラス転移点が59℃、重量平均分子量（Mw）が13,000である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液（1）を調製した。

##### 【0131】－樹脂粒子分散液（2）の調製－

スチレン・・・・・・・・・・・・・・・・ 280 g  
nブチルアクリレート・・・・・・・・ 120 g  
アクリル酸・・・・・・・・・・・・ 8 g

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）6 g及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンR）12 gをイオン交換水550 gに溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸カリウム（関東化学社製）3 gを溶解したイオン交換水50 gを投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、この反応液を室温まで冷却し、次いで80℃のオープン上に放置して水分を除去することにより、平均粒径が105 nm、ガラス転移点が53℃、重量平均分子量（Mw）が550,000である樹脂粒

子を分散させてなる樹脂粒子分散液（2）を調製した。

##### 【0132】－着色剤分散液（1）の調製－

カーボンブラック・・・・・・・・ 50 g（キャボット社製：モガールL）  
非イオン性界面活性剤・・・・・・・・ 5 g（三洋化成（株）製：ノニポール400）

イオン交換水・・・・・・・・ 200 g  
以上を混合し、溶解し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックス）を用いて10分間分散して着色剤（マゼンタ顔料）を分散させてなる着色剤分散液（1）を調製した。着色剤分散液（1）における着色剤の平均粒径は、250 nmであった。

##### 【0133】－離型剤分散液（1）の調製－

パラフィンワックス・・・・・・・・ 50 g（日本精蠟（株）製：HNPO190、融点85℃）  
カチオン性界面活性剤・・・・・・・・ 5 g（花王（株）製：サニゾールB50）

イオン交換水・・・・・・・・ 200 g  
以上を混合し、溶解し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックス）を用いて10分間分散して離型剤（パラフィンワックス）を分散させてなる離型剤分散液（1）を調製した。離型剤分散液（1）における離型剤の平均粒径は、550 nmであった。

##### 【0134】＜凝集工程＞

樹脂粒子分散液（1）・・・・・・・・ 120 g  
樹脂粒子分散液（2）・・・・・・・・ 80 g  
着色剤分散液（1）・・・・・・・・ 30 g  
離型剤分散液（1）・・・・・・・・ 40 g  
カチオン界面活性剤・・・・・・・・ 1.5 g（花王（株）製：サニゾールB50）

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に收容させ、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタックスT50）を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で48℃まで加熱した。得られた凝集粒子について、コールターカウンター（コールター社製、TA2型）を用いて測定すると、5.5 μmであった。

##### 【0135】＜付着工程＞

###### －付着粒子の調製－

この凝集粒子分散液を48℃で30分間保持した後、この凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液としての樹脂粒子分散液（1）を緩やかに60 g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて50℃で1時間保持した。得られた付着粒子について、コールターカウンター（コールター社製、TA2型）を用いて測定すると、5.8 μmであった。

【0136】＜融合工程＞ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製：ネオゲンR）3 gを追加した後、攪拌を継続しながら97℃まで加熱し、3時間保持した。その後、冷却し、これをろ過し、イオン交換水で洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることにより



凝集粒子を得た。

【0137】得られた融合粒子について、コールターカウンター（コールター社製、TA2型）を用いて測定すると、体積平均粒径（D50%）は5.7 $\mu$ mであり、粒度分布係数GSDは1.24であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた融合粒子の形状係数SF1は、1.34で、ポテト形状であることが観察された。更に、透過型電子顕微鏡（TEM）観察における融合粒子の断面像より、融合粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は、160nmであることが確認された。

#### 【0138】＜層形成工程＞

一極性樹脂溶液の調製－

スチレン・・・・・・・・・・82.5g  
アクリル酸ブチル・・・・・・・・・・17.5g  
ジビニルベンゼン・・・・・・・・・・0.6g（和光純薬製）

テレフタル酸－PO変性ビスフェノールA－トリメリット酸系ポリエステル

（酸価：11.5、三洋化成製）・・10.0g

以上を秤量し、300cm<sup>3</sup> ビーカー中で攪拌し、溶解し、混合した。

【0139】前記融合工程により得られた融合粒子を分散した分散液を、25℃まで冷却した後、炭酸ナトリウムで該分散液のpHを10.0に調整した。次いで、翼先端周速60m/分で攪拌しながら、1.49g/分の速度で前記極性樹脂溶液を43.2g滴下した。10分間攪拌を継続した後、過硫酸アンモニウム0.65gを添加し、1℃/分の速度で70℃まで昇温し、70℃の条件下で7時間加熱し、反応させた。以上により、前記融合粒子の表面に、極性基を含みかつ架橋構造を有する酸価担持層を形成した。

【0140】上記反応終了後、反応液を冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を行った。これを更に40℃のイオン交換水3Lに再分散し、15分間、300rpmで攪拌・洗浄した。この操作を更に5回繰り返し、濾液のpHが6.54、電気伝導度6.7 $\mu$ S/cm、表面張力が70.2N/mとなったところで、ヌッチェ式吸引濾過によりNo5Aろ紙を用いて固液分離を行った。次いで、得られた静電荷像現像用トナー粒子に対し、真空乾燥を12時間継続した。

#### 【0141】－静電荷像現像用トナーの特性－

この静電荷像現像用トナーを評価したところ、コールターカウンターによる粒径は6.32 $\mu$ mであり、体積GSDは1.21であり、形状係数SF1は1.21であり、球形であることが観察された。この静電荷像現像用トナーを透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した結果、該静電荷像現像用トナーの断面像によると、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されて

おり、その算術平均径は320nmであることが確認された。

【0142】また、この静電荷像現像用トナーにおける酸価担持層の透過型電子顕微鏡（TEM）観察による厚みは、150nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II（レオメトリック社製）を用いて実施したところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率G'より算出した見かけの架橋密度（ $\phi_{en}$ ）が6.4 $\times 10^{-7}$ mol/cm<sup>3</sup>であり、KOH滴定より求めた酸価が13.7mg KOHであった。

【0143】次に、この静電荷像現像用トナーを用いて未外添トナーの帯電性としてQ/Mを、28℃で湿度85%の環境下で評価したところ、-24 $\mu$ C/gと良好であった。また、10℃で湿度30%の環境下で同様に帯電性を評価したところ、-26 $\mu$ C/gであり、環境差はほとんど認められなかった。

#### 【0144】－静電荷像現像剤の製造－

この静電荷像現像用トナー50gに対し、疎水性シリカ（TS720：キャボット製）を添加し、サンプルミルにてブレンドした。このブレンド物を、メタクリレート（総研化学社製）を1%コートした平均粒径50 $\mu$ mのフェライトキャリアに対しトナー濃度が5%になるように秤量し、ボールミルで5分間攪拌・混合し静電荷像現像剤を調製した。この外添トナーの帯電性は、23℃で湿度85%の環境下で-27 $\mu$ C/gであった。

【0145】この静電荷像現像剤を用い、画像形成装置（富士ゼロックス製、V500改造機）にて10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態についての評価を行った。前記帯電性については、走行後でも-26 $\mu$ C/gと極めて安定であり、優れた性能を示した。また、画像については背景汚れ（カブリ）や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。また、10℃で湿度30%の環境下で同様に帯電性を評価したところ、-27 $\mu$ C/gであり、環境差はほとんど認められなかった。

【0146】更に、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0147】（実施例2）実施例1において、前記凝集工程を以下の通りに変更し、前記付着工程を行わなかった外は、実施例1と同様にした。

#### 【0148】＜凝集工程＞

樹脂粒子分散液（1）・・・・・・・・・・180g  
樹脂粒子分散液（2）・・・・・・・・・・80g  
着色剤分散液（1）・・・・・・・・・・30g



離型剤分散液 (1) . . . . . 40 g  
 カチオン界面活性剤 . . . . . 1.5 g (花王  
 (株) 製: サニゾール B50)

以上を丸型ステンレス製フラスコ中に収容させ、ホモジナイザー (IKA 社製、ウルトラタラックス T50) を用いて分散した後、加熱用オイルバス中で 48℃ まで加熱した。この後、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて 50℃ で 1 時間保持した。

【0149】得られた融合粒子について、コールターカウンター (コールター社製、TA2 型) を用いて測定すると、体積平均粒径 (D50%) は 5.9 μm であり、粒度分布係数 GSD は 1.23 であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めた融合粒子の形状係数 SF1 は、1.37 で、ポテト形状であることが観察された。

【0150】実施例 2 で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径が 6.44 μm であり、GSD が 1.22 であり、形状係数 SF1 が 1.22 であり、球形であることが観察された。透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察では、該静電荷像現像用トナーの断面像において該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は 100 nm であることが確認された。

【0151】また、この静電荷像現像用トナーにおける酸価担持層の厚みは、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察で 100 nm であった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II (レオメトリック社製) を用いて行ったところ、この静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃ の貯蔵弾性率  $G'$  より求めた見かけの架橋密度 ( $\phi_{en}$ ) が  $6.1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$  であり、KOH 滴定より求めた酸価が 13.5 mg KOH であることが確認された。

【0152】次に、この静電荷像現像用トナーを用いた未外添トナーの帯電性としては、O/M を 28℃ で湿度 85% の環境下で評価したところ、 $-23 \mu\text{C/g}$  と良好であった。また、10℃ で湿度 30% の環境下で同様に帯電性を評価したところ、 $-27 \mu\text{C/g}$  であり、環境差はほとんど認められなかった。この静電荷像現像用トナーについて、実施例 1 と同様にして外添トナーを作製したところ、この外添トナーの帯電性は、23℃ で湿度 85% の環境下で  $-28 \mu\text{C/g}$  であった。

【0153】実施例 1 と同様にして静電荷像現像剤を作製し、この静電荷像現像剤について富士ゼロックス製 V500 改造機を用いて 10,000 枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態についての評価を実施した。

【0154】その結果、帯電性については、走行後でも  $-26 \mu\text{C/g}$  と極めて安定であり、優れた性能を示し

た。また、画像については背景汚れ (カブリ) や飛散もなく鮮明な画像が 10000 枚の耐久においても得られた。また、10℃ で湿度 30% の環境下で帯電性を評価したところ、 $-28 \mu\text{C/g}$  であり、環境差はほとんど認められなかった。定着性を評価したところ、130℃ で良好な定着性が得られ、230℃ においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を行ったところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0155】(実施例 3) 実施例 1 において、前記層形成工程における極性樹脂溶液の滴下速度を 0.64 g/分とした外は、実施例 1 と同様にした。最終濾液の pH は 6.57 であり、電気伝導度は  $3.5 \mu\text{S/cm}$  であり、表面張力は 71.7 N/m であった。実施例 3 で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は 6.12 μm であり、GSD は 1.20 であり、形状係数 SF1 は 1.30 であり、ポテト形状であることが観察された。

【0156】次に、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は 1100 nm であり、酸価担持層の厚みは 130 nm であった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II (レオメトリック社製) を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃ の貯蔵弾性率  $G'$  より算出した見かけの架橋密度 ( $\phi_{en}$ ) が  $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$  であり、KOH 滴定より求めた酸価が 13.1 mg KOH であった。

【0157】実施例 3 の静電荷像現像用トナーについて、実施例 1 と同様にして富士ゼロックス製 V500 改造機を用いて、28℃ で湿度 10% の環境下で 10,000 枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが  $-27 \mu\text{C/g}$  であり、外添後が  $-27 \mu\text{C/g}$  と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも  $-26 \mu\text{C/g}$  と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ (カブリ) や飛散もなく、鮮明な画像が 10,000 枚の耐久においても得られた。10℃ で湿度 30% の環境下で帯電性を評価したところ、 $-29 \mu\text{C/g}$  であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0158】定着性を評価したところ、130℃ で良好な定着性が得られ、230℃ においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施し

たところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0159】(実施例4) 実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液の滴下量を86.4gとし、過硫酸アンモニウムを1.29g用いた外は、実施例1と同様した。実施例4で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は6.52 $\mu$ mであり、GSDは1.23であり、形状係数SF1は110.8であり、球形であることが観察された。

【0160】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は480nmであり、酸価担持層の厚みは990nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率G'より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が6.7 $\times 10^{-7}$ mol/cm<sup>3</sup>であり、KOH滴定より求めた酸価が15.0mg KOHであった。

【0161】実施例4の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度10%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが-30 $\mu$ C/gであり、外添後が-29 $\mu$ C/gと良好であった。更に、耐久性については、走行後でも-31 $\mu$ C/gと安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ(カブリ)や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、-30 $\mu$ C/gであり、環境差はほとんど認められなかった。

【0162】定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、240℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0163】(実施例5) 実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液中のジビニルベンゼン量を2.0gとした外は、実施例1と同様した。実施例5で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は6.39 $\mu$ mであり、GSDは1.23であり、形状係数SF1は117.9であり、球形であることが観察された。

【0164】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は720nmであり、酸価担持層の厚みは780nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率G'より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が2.4 $\times 10^{-6}$ mol/cm<sup>3</sup>であり、KOH滴定より求めた酸価が13.3mg KOHであった。

【0165】実施例5の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが-29 $\mu$ C/gであり、外添後が-29 $\mu$ C/gと良好であった。更に、耐久性については、走行後でも-32 $\mu$ C/gと安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ(カブリ)や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、-29 $\mu$ C/gであり、環境差はほとんど認められなかった。

【0166】定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、240℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0167】(実施例6) 実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液中のジビニルベンゼン量を0.1gとした外は、実施例1と同様した。実施例6で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は6.28 $\mu$ mであり、GSDは1.21であり、形状係数SF1は118.6であり、球形であることが観察された。

【0168】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は570nmであり、酸価担持層の厚みは150nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率G'より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が3.2 $\times 10^{-9}$ mol/cm<sup>3</sup>

であり、KOH滴定より求めた酸価が13.9mg KOHであった。

【0169】実施例6の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-24\mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-27\mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも $-25\mu\text{C/g}$ と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ(カブリ)や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、 $-27\mu\text{C/g}$ であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0170】定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、220℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0171】(実施例7)実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液を以下の極性樹脂溶液に代えた外は、実施例1と同様にした。

—極性樹脂溶液の調製—

スチレン・・・・・・・・・・82.5g

アクリル酸ブチル・・・・・・・・17.5g

ジビニルベンゼン・・・・・・・・0.6g (和光純薬製)

アクリル酸—メタクリル酸系ポリエステル

(酸価:5)・・・・・・・・・・10.0g

【0172】なお、前記アクリル酸—メタクリル酸系ポリエステルは、アクリル酸20重量部と、メタクリル酸80重量部とを混合した後、これにラウロイルパーオキサイド0.2pphを添加し溶解させた。これを1mmの空隙厚の2枚のガラスセルに注入し、90℃の湯浴中で8時間重合させた後、反応物を機械的に粉碎して得た。

【0173】実施例7で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は $6.55\mu\text{m}$ であり、GSDは1.25であり、形状係数SF1は120.3であり、球形であることが観察された。

【0174】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は $770\text{nm}$ であり、酸価担持層の厚みは $690\text{nm}$ であった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA

II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が $5.6 \times 10^{-9}\text{mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が9.7mg KOHであった。

【0175】実施例7の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-22\mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-25\mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも $-24\mu\text{C/g}$ と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ(カブリ)や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、 $-23\mu\text{C/g}$ であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0176】定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、220℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0177】(実施例8)実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液の滴下量を10.6gとした外は、実施例1と同様にした。実施例8で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は $6.01\mu\text{m}$ であり、GSDは1.21であり、形状係数SF1は129.3であり、ポテト形状であることが観察された。

【0178】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は $180\text{nm}$ であり、酸価担持層の厚みは $120\text{nm}$ であった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が $7.9 \times 10^{-8}\text{mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が11.5mg KOHであった。

【0179】実施例8の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、

及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-24 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-27 \mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも $-26 \mu\text{C/g}$ と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ(カブリ)や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、 $-25 \mu\text{C/g}$ であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0180】 定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、220℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0181】 (実施例9) 実施例7において、極性樹脂の酸価を5から40に代えた外は、実施例7と同様にした。実施例9で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は $6.13 \mu\text{m}$ であり、GSDは1.21であり、形状係数SF1は118.6であり、球形であることが観察された。

【0182】 次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は $670 \text{nm}$ であり、酸価担持層の厚みは $1000 \text{nm}$ であった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II (レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が $8.9 \times 10^{-6} \text{mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が $51.2 \text{mg KOH}$ であった。

【0183】 実施例9の静電荷像現像用トナーについて、実施例7と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-31 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-30 \mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも $-32 \mu\text{C/g}$ と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ(カブリ)や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、 $-36 \mu\text{C/g}$ であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0184】 定着性を評価したところ、130℃で良好

な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0185】 (実施例10) 実施例1において、前記層形成工程における重合温度を97℃とした外は、実施例1と同様にした。実施例10で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は $6.36 \mu\text{m}$ であり、GSDは1.21であり、形状係数SF1は122.5であり、球形であることが観察された。

【0186】 次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は $2920 \text{nm}$ であり、酸価担持層の厚みは $350 \text{nm}$ であった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II (レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が $6.3 \times 10^{-7} \text{mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が $13.2 \text{mg KOH}$ であった。

【0187】 実施例10の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-27 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-28 \mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも $-26 \mu\text{C/g}$ と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ(カブリ)や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、 $-29 \mu\text{C/g}$ であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0188】 定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0189】 (実施例11) 実施例1において、前記凝集粒子中の低軟化点物質の含有量を5gとした外は、実施例1と同様にした。実施例11で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は $6.26 \mu\text{m}$ であり、GSDは1.22であり、形状係数SF1は13

0.0であり、球形であることが観察された。

【0190】次に、透過型電子顕微鏡（TEM）観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は110nmであり、酸価担持層の厚みは180nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II（レオメトリック社製）を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度（ $\phi_{en}$ ）が $5.1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が13.9mg KOHであった。

【0191】実施例11の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-26 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-27 \mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも $-25 \mu\text{C/g}$ と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ（カブリ）や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、 $-26 \mu\text{C/g}$ であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0192】定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0193】（実施例12）実施例1において、前記凝集粒子中の低軟化点物質の含有量を30gにした外は、実施例1と同様にした。実施例12で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は $6.33 \mu\text{m}$ であり、GSDは1.23であり、形状係数SF1は128.1であり、球形であることが観察された。

【0194】次に、透過型電子顕微鏡（TEM）観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は2870nmであり、酸価担持層の厚みは190nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II（レオメトリック社製）を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度（ $\phi_{en}$ ）が $1.4 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$

<sup>3</sup>であり、KOH滴定より求めた酸価が13.6mg KOHであった。

【0195】実施例12の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-26 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-27 \mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後でも $-24 \mu\text{C/g}$ と安定であり、優れた性能を示した。また、画像については、十分に画像濃度も発現されており、背景汚れ（カブリ）や飛散もなく、鮮明な画像が10,000枚の耐久においても得られた。10℃で湿度30%の環境下で帯電性を評価したところ、 $-27 \mu\text{C/g}$ であり、環境差はほとんど認められなかった。

【0196】定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型電子顕微鏡で形態の観察を実施したところ、ほとんど変化が観られず良好な耐久性を示した。

【0197】（比較例1）実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液中のシビニルベンゼン量を3.0gとした外は、実施例1と同様にした。比較例1で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は $6.32 \mu\text{m}$ であり、GSDは1.22であり、形状係数SF1は119.4であり、球形であることが観察された。

【0198】次に、透過型電子顕微鏡（TEM）観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は3040nmであり、酸価担持層の厚みは100nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II（レオメトリック社製）を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度（ $\phi_{en}$ ）が $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が13.1mg KOHであった。

【0199】比較例1の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-36 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-33 \mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後で $-43 \mu\text{C/g}$ とチャージアップ傾向が観

られた。また、画像については、画像濃度の低下が観られた。また、立ち上がり時にやや背景汚れ(カブリ)や飛散が10,000枚の耐久においても観られた。定着性を評価したところ、180℃でも定着性が得られなかった。

【0200】(比較例2)実施例2において、前記層形成工程における極性樹脂溶液中のジビニルベンゼン量を3.0gとした外は、実施例2と同様にした。比較例2で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は6.35μmであり、GSDは1.24であり、形状係数SF1は120.1であり、球形であることが観察された。

【0201】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は2940nmであり、酸価担持層の厚みは40nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が13.3mgKOHであった。

【0202】比較例2の静電荷像現像用トナーについて、実施例2と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-34 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-31 \mu\text{C/g}$ と良好であった。更に、耐久性については、走行後で $-44 \mu\text{C/g}$ とチャージアップ傾向が観られた。また、画像については、画像濃度の低下が観られた。また、立ち上がり時にやや背景汚れ(カブリ)や飛散が10,000枚の耐久においても観られた。定着性を評価したところ、180℃でも定着性が得られなかった。

【0203】(比較例3)実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液中に極性樹脂を添加しなかった外は、実施例1と同様にした。比較例3で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は6.00μmであり、GSDは1.27であり、形状係数SF1は134.3であり、ポテト形状であることが観察された。

【0204】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は160nmであり、酸価担持層の厚み

は観察されなかった。また、製造過程において着色剤のリジェクションの発生が観られた。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が $1.3 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ であり、KOH滴定より求めた酸価が3.9mgKOHであった。

10 【0205】比較例3の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-14 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-18 \mu\text{C/g}$ であった。更に、耐久性については、走行後で $-14 \mu\text{C/g}$ と低下傾向が観られた。また、画像については、画像濃度が低く、背景汚れ(カブリ)や飛散が10,000枚の耐久においてやや観られた。定着性に関しては130℃で良好な定着性が得られ、220℃においてもオフセットの発生は観られなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし走査型電子顕微鏡で形態の観察を行ったところ、外添剤の埋め込みの発生が観られた。

20 【0206】(比較例4)実施例1において、前記層形成工程における極性樹脂溶液中にジビニルベンゼンを5重量%添加した外は、実施例1と同様にした。比較例4で得られた静電荷像現像用トナーについて評価を行ったところ、コールターカウンターを用いて測定した平均粒径は6.61μmであり、GSDは1.31とかなり悪化していた。また、形状係数SF1は127.1であり、ポテト形状であることが観察された。

30 【0207】次に、透過型電子顕微鏡(TEM)観察における静電荷像現像用トナーの断面像では、該静電荷像現像用トナー粒子中に低軟化点物質が分散されており、その算術平均径は150nmであり、酸価担持層の厚みは30nmであった。また、この静電荷像現像用トナーの正弦波振動法による動的粘弾性の測定を、RDA II(レオメトリック社製)を用いて行ったところ、該静電荷像現像用トナーは、ゴム状平坦域を持つことが観察され、140℃の貯蔵弾性率 $G'$ より算出した見かけの架橋密度( $\phi_{en}$ )が $3.4 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ であった。

40 【0208】比較例4の静電荷像現像用トナーについて、実施例1と同様にして富士ゼロックス製V500改造機を用いて、28℃で湿度85%の環境下で10,000枚の走行試験を実施し、走行前後の帯電性、画像、及びトナーの形態について評価した。帯電性については、未外添トナーが $-23 \mu\text{C/g}$ であり、外添後が $-28 \mu\text{C/g}$ であった。更に、耐久性については、走行

後で  $25 \mu\text{C/g}$  と低下傾向が観られた。また、画像については、画像濃度は全般的に低く、背景汚れ（カブリ）や飛散が 10,000 枚の耐久においてやや観られた。定着性に関しては  $180^\circ\text{C}$  まで定着されなかった。また、耐久前後のトナーを一部サンプリングし、走査型 \*

\*電子顕微鏡で形態の観察を行ったところ、外添剤の埋め込みは観られなかった。

【0209】

【表1】

	帯電性	帯電保持 依存性	帯電維持性 耐久前後	画質耐久性	定着性	低軟化点物質 分散性 (nm)	形状係数 SPI
基準	$24 \mu\text{C/g}$ ( $28^\circ\text{C}/85\%$ )	注 1) 環境比 $0.7 \leq$	注 2) 前後差 $2 \leq$	注 3) 目視	開始温度 $130^\circ\text{C} \leq$	$100 \leq T$ $\leq 3000 \text{ nm}$	$110 \leq \text{SPI}$ $\leq 130$
実施例 1	○	○	○	○	○	160	121
実施例 2	○	○	○	○	○	100	124
実施例 3	○	○	○	○	○	1100	130
実施例 4	○	○	○	○	○	480	110.8
実施例 5	○	○	○	○	○	720	117.9
実施例 6	○	○	○	○	○	570	118.6
実施例 7	○	○	○	○	○	770	120.3
実施例 8	○	○	○	○	○	180	129.3
実施例 9	○	○	○	○	○	670	118.6
実施例 10	○	○	○	○	○	2920	122.5
実施例 11	○	○	○	○	○	110	130.0
実施例 12	○	○	○	○	○	2870	128.1
比較例 1	×	○	×	×	×	3040	119.4
比較例 2	×	○	×	×	×	2940	120.1
比較例 3	×	×	×	×	○	160	134.3
比較例 4	○	○	○	○	×	150	127.1

注意：1)  $23^\circ\text{C}/30\%\text{RH}$  と  $28^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$  での帯電性の絶対値の比  
2) [耐久前帯電性] - [耐久後帯電性] の絶対値  
3) 濃度低下、カブリ等の発生

評価記号：○：良好  
×：不良

【0210】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における様々な問題を解決することができる。また、本発明によると、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、特に帯電均一性、帯電安定性、画像定着性、画像耐久性、形状制御性、オイルレス定着性等に優れ、高画質と高信頼性とを満足する静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤を提供することができる。また、本発明によると、着色剤や離型剤等の遊離を招くことなく、前記諸特性に優れ

た静電荷像現像用トナーを容易にかつ簡便に製造し得る静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することができる。また、本発明によると、紙上及びOHP上で高彩度のフルカラー画像を容易にかつ簡便に形成することのできる画像形成方法を提供することができる。更に、本発明によると、クリーナーから回収されたトナーを再使用する、いわゆるトナーリサイクルシステムにおいても適性が高く、光透過性、着色性に優れた高画質を得ることができる画像形成方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

職別記号

F I

G 0 3 G 9/10

3 5 1

(72) 発明者 角倉 康夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 前畑 英雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内